

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-107999

(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/029

(21)Application number : 04-067021

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1992

(72)Inventor : KAWABATA MASAMI  
SATO MASAHIKO  
SUMIYOSHI IWAO

(30)Priority

Priority number : 03 85177 Priority date : 17.04.1991 Priority country : JP

## (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUMETRIC HOLOGRAM RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a volumetric hologram excellent in diffraction efficiency, wavelength selectivity, refractive index modulation and film strength by incorporating specific polymerizable compds. and specific polymn. initiators into a photosensitive compsn.

CONSTITUTION: The photosensitive compsn. incorporates the respective components including (a) a cation polymerizable compd. which is liquid at an ordinary temp., (b) a radical polymerizable compd., (c) a photo-radical polymn. initiator which polymerizes the component (b) by sensing the laser beam of a specific wavelength and light excellent in coherent property, and (d) the photo-cation polymn. initiator system which has the low sensitivity with the light of a specific wavelength and polymerizes the component (a) by sensing the light of another wavelength. The average refractive index of the component (a) is lower than the average refractive index of the component (b). The weight of the component (a) based on the total weight of the compsn. is preferably 2 to 70wt.%, the weight of the component (b) 30 to 90wt.%, the weight of the component (c) is 0.3 to 8wt.%, and the weight of the component (d) 0.3 to 8wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2873126

[Date of registration] 08.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2873126号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月24日

(24) 登録日 平成11年(1999) 1月8日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

G 0 3 F 7/004

5 2 1

G 0 3 F 7/004

5 2 1

7/027

7/027

7/029

7/029

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平4-67021

(22) 出願日

平成4年(1992) 3月25日

(65) 公開番号

特開平5-107999

(43) 公開日

平成5年(1993) 4月30日

審査請求日

平成8年(1996) 2月21日

(31) 優先権主張番号

特願平3-85177

(32) 優先日

平3(1991) 4月17日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者

000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者

川畑 政巳

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本

ペイント株式会社内

(72) 発明者

佐藤 晶彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本

ペイント株式会社内

(72) 発明者

住吉 岩夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本

ペイント株式会社内

(74) 代理人

弁理士 青山 葆 (外2名)

審査官

里村 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積ホログラム記録用感光性組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞を屈折率の異なる縞として記録するのに使用される体積ホログラム記録用感光性組成物において、該組成物が、

(a) 常温で液状であるカチオン重合性化合物、

(b) ラジカル重合性化合物、

(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(b)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び

(d) 該特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(a)を重合させる光カチオン重合開始剤系の各成分を含み、かつ成分(a)の平均の屈折率が成分(b)の平均の屈折率より低いことを特徴とする、体積ホログラム記録用感光性組成物。

2

【請求項2】 前記光ラジカル重合開始剤系(c)に含有される増感剤がシアニン系色素である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記光ラジカル重合開始剤系(c)に含有される活性ラジカル発生化合物がジアリールヨードニウム塩である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 前記光ラジカル重合開始剤系(c)に含有される活性ラジカル発生化合物と前記光カチオン重合開始剤系(d)がいずれもジアリールヨードニウム塩である、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 高分子結合剤をさらに含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 側鎖または主鎖にカチオン重合性基を有する高分子結合剤を使用する請求項5記載の組成物。

【請求項7】 支持体上に塗布された請求項1記載の体

10

積ホログラム記録用感光性組成物に対し、光ラジカル重合開始剤系(c)が感光するレーザー光又はコヒーレンス性の優れた光を照射し、次いで光カチオン重合開始剤系(d)に感光する上記レーザー光又はコヒーレンス性の優れた光とは別の波長の光を照射する、ことを特徴とする体積ホログラムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、体積ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いた体積ホログラムの製造法に関する。より詳しくは本発明は、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び皮膜強度等に優れたホログラムを与える体積ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いてホログラムを容易に製造出来る体積ホログラムの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラムは波長の等しい2つの光(物体光と参照光)を干渉させて物体光の波面を干渉縞として感光材料に記録したもので、このホログラムに元の参照光と同一条件の光を当てると干渉縞による回折現象が生じ、元の物体光と同一の波面が再生できる。

【0003】干渉縞の記録形態によりホログラムはいくつかの種類に分類されるが、近年、干渉縞を記録層内部の屈折率差で記録するいわゆる体積ホログラムが、その高い回折効率や優れた波長選択性により、三次元ディスプレイや光学素子などの用途に応用されつつある。

【0004】このような体積ホログラムを記録する感光材料としては、従来から芸術分野で使用されているハロゲン化銀や重クロム酸ゼラチンを使用したものが一般的である。しかしながら、これらは、湿式現像や煩雑な現像定着処理を必要とすることからホログラムを工業的に生産するには不適であり、記録後も吸湿などにより像が消失するなどの問題点を有していた。

【0005】上記の従来技術の問題点を克服するために、フォトポリマーを使用して単純な乾式処理だけで体積ホログラムを作製することが米国特許第3,658,526号、同第3,993,485号などで提案されている。また、フォトポリマーによるホログラムの推定形成メカニズムについても、「応用光学(APPLIED OPTICS)」[B. L. ブース(B. L. Booth),第14巻, No. 3,第593-601頁(1975)]及びW.

J. トムリンソン(W. J. Tomlinson), E. A. チャンドロス(E. A. Chandross)等,第15巻, No. 2,第534-541頁(1976)]などで考案されている。しかし当初のこれらの技術は、特に重要な性能である屈折率変調という点で前述の従来技術には及ばなかった。その改良技術として、例えば、米国特許第4,942,102号や同第4,942,112号などが提案されているが、これらは、屈折率変調能を向上させるために非反応性の可塑剤などを使用するため、形成されたホロ

グラム of 皮膜強度に問題点を有しており、屈折率変調も十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び皮膜強度等に優れたホログラムを与える体積ホログラム記録用感光性組成物及び及びそれを用いてホログラムを容易に製造出来る体積ホログラムの製造法を提供することを、目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞を屈折率の異なる縞として記録するのに使用される体積ホログラム記録用感光性組成物において、この組成物が、

【0008】(a) 常温で液状であるカチオン重合性化合物、(b)ラジカル重合性化合物、(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(b)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び(d) 上記特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(a)を重合させる光カチオン重合開始剤系の各成分を含み、かつ成分(a)の平均の屈折率が成分(b)の平均の屈折率より低いことを特徴とする体積ホログラム記録用感光性組成物を提供する。更に本発明は、支持体上に塗布された上記体積ホログラム記録用感光性組成物に対し、光ラジカル重合開始剤系(c)が感光するレーザー光又はコヒーレンス性の優れた光を照射し、次いで光カチオン重合開始剤系(d)が感光する上記レーザー光又はコヒーレンス性の優れた光とは別の波長の光を照射することを特徴とする体積ホログラムの製造法を提供する。

【0009】本明細書において、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に対して「低感光性」の光カチオン重合開始剤系とは、以下の条件で熱分析を行ったときの当該光カチオン重合開始剤系によって開始された光重合に起因するDSC値の最大値が測定試料1mg当たり500μW以下で0μWを含むものを言う。

測定装置：セイコー電子工業(株)製SSC5200H熱分析システムにおいて示差走査熱量計DSC220と光源装置UV-1を使用

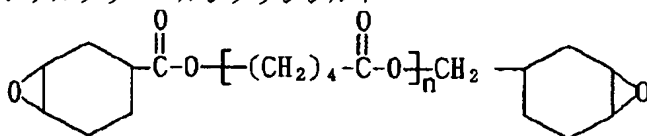
測定試料：対象となる光カチオン重合開始剤系をユニオンカーバイド社製UVR-6110(カチオン重合性化合物)に対して3wt%溶解させることにより調製(有機溶剤を加えて溶解させた後に有機溶剤を蒸発させても良い。)

照射光：干渉フィルター(半値巾約10nm)を使用してレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光と同程度の波長に調節した光を200mJ/cm<sup>2</sup>照射

【0010】本発明で用いられるカチオン重合性化合物(a)は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射(以下、第1露光という)によって後述のラジカル重合性化合物(b)を重合させた後、その次に行う全面露光

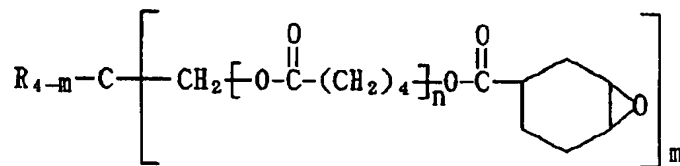
(以下、後露光と言う)によって組成物中の光カチオン重合開始剤系(d)が分解して発生したブレンステッド酸あるいはルイス酸によってカチオン重合するものである。カチオン重合性化合物(a)としては、ラジカル重合性化合物(b)の重合が終始比較的低粘度の組成物中で行なわれる様に常温液状のものをを用いる。そのようなカチオン重合性化合物(a)としては、例えば「ケムテック・オクト」(Chemtech, Oct.) [J. V. クリベロ(J. V. Crivello)、第624頁、(1980)]、特開昭62-149784号公報、日本接着学会誌[第26巻、No. 5、第179-187頁(1990)]などに記載されているような化合物が挙げられる。

【0011】カチオン重合性化合物(a)の具体例としては、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジル\*



[式中、nは1～5の整数。]

及び、



[式中、mは3若しくは4であり、Rはエチル若しくはヒドロキシメチル基であり、nは前記と同意義。]

で表わされる化合物が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0013】本発明に使用するラジカル重合性化合物(b)は、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するものが好ましい。またラジカル重合性化合物(b)の平均屈折率は上記カチオン重合性化合物(a)の

\*エーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スビロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシービス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、及び式

【0012】

【化1】

それよりも大きく、好ましくは0.02以上大きい。化合物(b)の平均屈折率が化合物(a)のそれ以下の場合、屈折率変調が不十分となり好ましくない。ラジカル重合性化合物(b)の具体例としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、2-プロモスチレン、フェニルアクリレート、2-フェノキシエチルア

リレート、2,3-ナフタレンジカルボン酸(アクリロキシエチル)モノエステル、メチルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 $\beta$ -アクリロキシエチルハイドロゲンフタレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2,4,6-トリブロモフェニルアクリレート、ジフェン酸(2-メタクリロキシエチル)モノエステル、ベンジルアクリレート、2,3-ジブロムプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、N-ビニルカルバゾール、2-(9-カルバゾリル)エチルアクリレート、トリフェニルメチルチオアクリレート、2-(トリシクロ[5,2,1<sup>0</sup>,6]ジブロモデシルチオ)エチルアクリレート、S-(1-ナフチルメチル)チオアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジフェン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル、2,3-ナフタレンジカルボン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル、4,5-フェナントレンジカルボン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル、ジブロムネオペンチルグリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,3-ビス[2-アクリロキシ-3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)プロポキシ]ベンゼン、ジエチレンジチオグリコールジアクリレート、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシプロポキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)スルホン、及び上記におけるアクリレートをメタクリレートに変えた化合物、更には特開平2-247205号公報や特開平2-261808号公報に記載されているような分子内に少なくともS原子を2個以上含む、エチレン性不飽和二重結合含有化合物が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0014】本発明に使用する光ラジカル重合開始剤系(c)は、ホログラム作製のための第1露光によって活性ラジカルを生成し、その活性ラジカルが、本発明の構成成分の1つである上記ラジカル重合性化合物(b)を重合させるような開始剤系であればよい。そのような光ラジ

カル重合開始剤系(c)としては、例えば米国特許第4,766,055号、同第4,868,092号、同第4,965,171号、特開昭54-151024号公報、同58-15,503号公報、同58-29,803号公報、同59-189,340号公報、同60-76735号公報、特開平1-28715号公報、特願平3-5569号及び「プロシーディングス・オブ・コンフェレンス・オン・ラジエーション・キュアリング・エイジア」(PROCEEDINGS OF CONFERENCE ON RADIATION CURING ASIA)(P. 461~477、1988年)等に記載されている公知な開始剤系が使用出来るがこの限りでない。

【0015】尚、本明細書中「開始剤系」とは、一般に光を吸収する成分である増感剤と活性ラジカル発生化合物や酸発生化合物を組み合わせて用いることが出来る、ことを意味する。光ラジカル重合開始剤系における増感剤は可視レーザー光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、最終的なホログラムに無色透明性が要求される場合(例えば、自動車等のヘッドアップディスプレイとして使用する場合)の増感剤としては、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなシアニン系色素の使用が好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解しやすいため、本発明における後露光、または室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することでホログラム中の色素が分解されて可視域に吸収を持たなくなり、無色透明なホログラムが得られる。シアニン系色素の具体例としては、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-9-エチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、アンヒドロ-3-カルボキシメチル-3',9-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3',9-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニン・ヨウ素塩、2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)-1-プロペニル]-6-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)エチリデンイミノ]-3-エチル-1,3,5-チアジアゾリウム・ヨウ素塩、2-[[3-アリル-4-オキソ-5-(3-n-プロピル-5,6-ジメチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン-2-チアゾリニリデン]メチル]3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリニウム・ヨウ素塩、1,1',3,3,3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドトリカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3'-ジエチル-2,2'-チアトリカルボシアニン・過塩素酸塩、アンヒドロ-1-エチル-4-メトキシ-3'-カルボキシメチル-5'-クロロ-2,2'-キノチアシアニンベタイン、アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジスルホプロピルオキサカルボシア

ニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0016】シアニン系色素と組み合わせ用いてもよい活性ラジカル発生化合物としては、上記の特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなジアリールヨードニウム塩類、あるいは2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類が挙げられる。高い感光性が必要なときは、ジアリールヨードニウム塩類の使用が特に好ましい。上記ジアリールヨードニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムなどのクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネートなどが例示される。又2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類の具体例としては、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが例示される。

【0017】本発明で用いられる光カチオン重合開始剤系(d)は、第1露光に対しては低感光性で、第1露光とは異なる波長の光を照射する後露光に感光してブレンステッド酸あるいは、ルイス酸を発生し、これらが前記のカチオン重合性化合物(a)を重合させるような開始剤系であればよい。本発明の特徴は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射でラジカル重合性化合物を重合する間は常温液状のカチオン重合性化合物がほとんど反応しないまま存在することにある。これによって従来技術よりも大きい屈折率変調が得られると考えられる。したがって、光カチオン重合開始剤系としては第1露光の間はカチオン重合性化合物を重合させないものが特に好ましい。光カチオン重合開始剤系(d)としては、例えば「UV硬化;科学と技術(UV CURING;SCIENCE AND TECHNOLOGY)」[pp. 23~76, S. ピーター・パーパス(S. PETER P APPAS)編集、ア・テクノロジー・マーケティング・パブリケーション(A TECHNOLOGY MARKETING PUBLICATION)]及び「コメンツ・インオーグ・ケム。(Comments Inorg. Chem.)」[B. クリングルト、M. リーディーカー及びA. ロロフ(B. KLINGERT, M. RIEDIKER

and A. ROLOFF)、第7巻、No. 3, pp109-138(1988)]などに記載されているものが挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0018】本発明で用いられる特に好ましい光カチオン重合開始剤系(d)としては、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類あるいは鉄アレニ錯体類等を挙げることができる。

【0019】光カチオン重合開始剤系(d)としてのジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては、前記光ラジカル重合開始剤系(c)で示したヨードニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられる。トリアリールスルホニウム塩類で好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウム、4-ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-チオフェニルトリフェニルスルホニウムなどのスルホニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられる。

【0020】本発明の感光性組成物には、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、着色剤などを併用してよい。高分子結合剤は、ホログラム形成前の組成物の成膜性、膜厚の均一性を改善する場合や、レーザー光あるいはコヒーレンス性の優れた光の照射による重合で形成された干渉縞を後露光までの間、安定に存在させるために使用される。高分子結合剤は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性組成物と相溶性のよいものであれば良く、その具体例としては塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、アセチルセルロースなどが挙げられる。高分子結合剤は、その側鎖または主鎖にカチオン重合性基などの反応性を有していても良い。

【0021】本発明の感光性組成物の組成に於いて、組成物全重量に対し、カチオン重合性化合物(a)は2~70wt%(特に10~50wt%)、ラジカル重合性化合物(b)は30~90wt%(特に40~70wt%)、光ラジカル重合開始剤系(c)は0.3~8wt%(特に1~5wt%)及び光カチオン重合開始剤系(d)は0.3~8wt%(特に1~5wt%)がそれぞれ好ましい。

【0022】本発明の感光性組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分(a)~(d)および任意

成分をそのままもしくは必要に応じて溶媒(例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

【0023】本発明のホログラムの製造に於いて記録層は、上記感光性組成物を通常の方法によりガラス板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、アクリル板などの透明な支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥することにより形成することができる。塗布量は適宜選択されるが、例えば乾燥塗布重量が $1\text{g/m}^2 \sim 50\text{g/m}^2$ であってよい。さらに通常は、この記録層の上に保護層としてポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどを設けて使用される。このように中間層が本発明組成物による記録層である3層体を作製する別の方法として、例えば、どちらか一方に剥離しやすい処理が施されている2つのポリエチレンテレフタレートフィルムの上に記録層を形成しておき、使用時に片方のフィルムを剥離してその面を適当な支持体上にラミネートしてもよい。また例えば2板のガラス板の間に本発明組成物を注入することも出来る。

【0024】このように作製された記録層は、レーザー光やコヒーレンス性の優れた光(例えば波長 $300 \sim 1200\text{nm}$ の光)による通常のホログラフィー露光装置によって前記ラジカル重合性化合物(b)を重合させてその内部に干渉縞が記録される。本発明の組成物の場合、この段階で、記録された干渉縞による回折光が得られホログラムとすることが出来る。しかし未反応のまま残っているカチオン重合性化合物(a)を更に重合させるために、後露光として光カチオン重合開始剤系(d)の感光する光(例えば波長 $200 \sim 700\text{nm}$ の光)をホログラムに全面照射して、本発明のホログラムが得られる。この際、未反応のまま残っているラジカル重合性化合物が同時に硬化してもよい。なお、後露光の前に記録層を熱や赤外線処理することで回折効率、回折光のピーク波長、半値巾などを変化させることも出来る。

【0025】上記体積ホログラムは、例えばレンズ、回折格子、干渉フィルター、ヘッドアップディスプレイ装置、一般的な三次元ディスプレイ、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器、IDカードなどのメモリ材料、建築用窓ガラス、広告宣伝媒体等に使用し得る。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の体積ホログラム記録用感光性組

成物により、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び皮膜強度等に優れた体積ホログラムを容易に製造出来る。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明する。後述の各実施例及び各比較例で示される感光性組成物を用いて、以下の方法で試験板を作成し、露光して各ホログラムを得、この物性評価を以下の方法で行なった。

#### 【0028】試験板の作成

所定量の光ラジカル重合開始剤(系)成分(c)と光カチオン重合開始剤(系)成分(d)を1.5gのエタノール中に溶解または分散した後、0.7gのメチルエチルケトン及び所定量のカチオン重合性化合物(a)、ラジカル重合性化合物(b)及び高分子結合剤を加え攪拌、濾過を経て感光液を得た。この感光液をアプリケーションナーを使用して $16\text{cm} \times 16\text{cm}$ のガラス板上に塗布し、 $60^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させた。さらにその上に厚さ $80\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム(東燃化学(株)LUPIC LI)をラミネート用ローラーを使用してラミネートし、この板を $3 \sim 4\text{cm}$ 角に分割して試験板とした。

#### 【0029】露光

第1露光は一部の場合を除いてアルゴンレーザーの $514.5\text{nm}$ 光を用いて行った。反射型ホログラムの記録方法の概略図を図1に、透過型ホログラムの場合を図2に示す。いずれの場合も、試験板面における1つの光束の光強度は $3\text{mw/cm}^2$ とし、露光は10秒間または30秒間行った。

【0030】第1露光終了後、後露光として15W低圧水銀灯の光をポリエチレンフィルム側から5分間照射し、さらにポリエチレンフィルムを剥離して記録層側から5分間照射した。

#### 【0031】評価

反射型ホログラムの回折効率は、島津自記分光光度計UV-2100と付属の積分球反射装置ISR-260によるホログラムの反射率測定から求めた。透過型ホログラムの回折効率は、上記分光光度計によるホログラムの透過率測定から求めた。また、回折効率測定部分の膜厚は、フィッシャー社製膜厚測定器ベータースコープ850を用いて測定した。このようにして得られた回折効率と膜厚の値から、屈折率変調(干渉縞の屈折率変化の半分の値)を計算して求めた。計算式は「カップルド・ウェーブ・セオリー・フォー・シック・ホログラム・グレーティングス」(Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings)[H. コゲルニク(H. Kogelnik), ベル・シスト・テク・J. (Bell Syst. Tech. J.)第48巻、第2909-2947頁(1969)]に記載されているものを用いた。屈折率変調の値は膜厚に依存せず、この値によって組成物の屈折率変調能が比較できる。

【0032】1部のホログラムについては、機械的強度を比較するために鉛筆硬度試験を行った。

【0033】以下の各実施例及び各比較例の感光性組成物を調製し、前記の方法で各ホログラムを作成し、前記のようにしてこの評価を行なった。

【0034】実施例1～9

ここでは、種々のカチオン重合性化合物(a)を使用して反射型ホログラムを作成した例を示す。ラジカル重合性化合物(b)としてAEP M、光ラジカル重合開始剤系(c)としてはDYE-1とDPI・SbF<sub>6</sub>の組み合わせを用\*

\*いた。光カチオン重合開始剤(d)はDPI・SbF<sub>6</sub>を兼用させた。第1露光は全て514.5nmで10秒間行った。

【0035】表-1に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。いずれの例においても実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0036】

【表1】

表-1

実 施 例	感光性組成物組成, mg					反射型ホログラム評価結果			
	カチオン重合性化合物(a)	AEP M	DYE-1	DPI・SbF <sub>6</sub>	その他の成分	膜厚(μm)	回折光ピーク波長(nm)	回折効率率(%)	屈折率変動
1	CAT-1, 900	900	5	60	P-1, 500	16.5	520	32	0.0054
2	CAT-2, 900	900	5	60	P-1, 500	16.1	516	54	0.0081
3	CAT-3, 900	900	5	60	P-1, 500	19.6	520	37	0.0050
4	CAT-4, 900	900	5	60	P-1, 500	15.5	517	26	0.0050
5	CAT-5, 900	900	5	60	P-1, 500	17.4	515	41	0.0060
6	CAT-6, 900	900	5	60	P-1, 500	15.3	515	46	0.0075
7	CAT-7, 900	900	5	60	P-1, 500	15.5	524	44	0.0071
8	CAT-8, 900	900	5	60	P-1, 500	14.7	584	24	0.0050
9	CAT-9, 900	900	5	60	P-1, 500	15.8	539	33	0.0058

【0037】実施例10～13

ここでは、カチオン重合性化合物(a)はCAT-1に固定し、ラジカル重合性化合物(b)の種類と組み合わせを変えて反射型ホログラムを作成した例を示す。他の条件

は全て実施例1～9と同様に行った。表-2に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。いずれの例においても十分実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。



\* \* 【表2】

表-2

実施例	感光性組成物組成, mg					反射型ホログラム評価結果			
	CAT-1	ラジカル重合性化合物(b)	DYE-1	DPI・SbF <sub>6</sub>	その他の成分	膜厚(μm)	回折光ビーム波長(nm)	回折効率(%)	屈折率変調
10	900	BMPP, 900	5	60	P-1, 500	4.6	515	25	0.0165
11	900	BMPP, 450 AEPM, 450	5	60	P-1, 500	11.0	517	36	0.0088
12	900	BAPP, 450 AEPM, 450	5	60	P-1, 500	11.4	521	39	0.0089
13	900	DMND, 450 AEPM, 450	5	60	P-1, 500	12.5	532	21	0.0055

## 【0039】比較例1～5

これらは、実施例1～13に対する比較例でありカチオン重合性化合物(a)とラジカル重合性化合物(b)を適正な組み合わせで使用しなかった場合、反射型ホログラムが全く得られないか、得られても性能が不十分であることを示す例である。表-3に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。本発明においては比較例3～5のようにカチオン重合性化合物(a)の方がラジカル重合性化合物(b)よりも高屈折率の場合は屈折率変調が著しく劣る。この事よりE. A. チャンドロス(E. A. Chandross)らの干渉縞形成メカニズムとは異なるメカニズムが

40 働いていると考えられる。

## 【0040】

## 【表3】

表-3

比較例	感光性組成物組成, mg					反射型ホログラム評価結果			
	感光重合性化合物(a)	感光重合性化合物(b)	DYE-1	DPI・SbF <sub>6</sub>	その他の成分	膜厚(μm)	回折光ビーク波長(nm)	回折効率(%)	屈折率変動
1	—	AEPM, 1800	5	60	P-1, 500	12.9	533	1	0.0011
2	CAT-1, 1800	—	5	60	P-1, 500	14.5	—	0	0
3	CAT-1, 900	PETA, 900	5	60	P-1, 500	15.6	510	~0	~0
4	CAT-10, 900	PETA, 900	5	60	P-1, 500	13.5	—	0	0
5	CAT-10, 900	HDDA, 900	5	60	P-1, 500	14.1	520	3	0.0018

(9)

特許2873126

18

## 【0041】実施例14~18

ここでは種々の光ラジカル重合開始剤系(c)及び光カチオン重合開始剤(d)を使用して反射型ホログラムを作成した例を示す。実施例15の第1露光をアルゴンレーザーの488nmで行い、実施例16、18の露光時間を30秒にした以外は全て実施例1と同様に行った。表4に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。実施例14、15におけるDPI・SbF<sub>6</sub>とDPI・PF<sub>6</sub>は、光ラジカル重合開始剤系(c)における活性ラジカル発生化合物と光カチオン重合開始剤(d)の2つの機能を有するので重量を2等分して両者に記載した。実施例15のホログラムは増感剤DYE-3によって黄色に着色していたが、いずれの例においても実用範囲にある反射型ホログラムが得られた。

【0042】

【表4】

20

30

表-4

実 施 例	感光性組成物組成, mg					反射型ホログラム評価結果			
	CAT-1	AEPM	光ラジカル重合 開始剤(c)	光重合 開始剤(d)	その他の成分	膜厚 (μm)	回折光ピーク 波長(nm)	回折効率 (%)	屈折率 変調
14	900	900	DYE-2, 5 DPI・SbF <sub>6</sub> , 30	DPI・SbF <sub>6</sub> , 30	P-1, 500	11.2	518	23	0.0065
15	900	900	DYE-3 5 NPG, 30 DPI・SbF <sub>6</sub> , 30	DPI・SbF <sub>6</sub> , 30	P-1, 500	13.3	490 (488nm露光)	36	0.0069
16	900	900	DYE-1, 5 BTTB, 30	TPS・PF <sub>6</sub> , 30	P-1, 500	16.3	514	17	0.0038
17	900	900	DYE-1, 5 DPI・Cl, 30	TPS・PF <sub>6</sub> , 30	P-1, 500	15.9	519	32	0.0056
18	900	900	DYE-1, 5 TCMT, 30	TPS・PF <sub>6</sub> , 30	P-1, 500	14.0	517	15	0.0041

## 【0043】実施例19, 20

高分子結合剤P-1を使用しない以外は全て実施例-1、及び実施例-11と同様に行って反射型ホログラムを作成した。ホログラムの評価結果を表-5に示す。この2つの例では、液の粘度が高分子結合剤を使用するときより低くなるため膜厚のコントロールが多少困難であったが、両例とも屈折率変調は、P-1を使用した場合と同等の値が得られた。

## 【0044】実施例21, 22

ここでは、透過型ホログラムを作成した例を示す。試験板は、実施例-1及び実施例-11と同じものを用いた。得られたホログラムの評価結果を表-5に示す。い

ずれの例においても実用範囲にある無色透明な透過型ホログラムが得られた。

## 【0045】実施例23

CAT-1を100mg、AEPMを1700mgに変える以外は全て実施例1と同様に行ったところ、実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。評価結果は以下の通りである。

膜厚：17.1μm

回折光ピーク波長：510nm

回折効率：25%

屈折率変調：0.0045

鉛筆硬度：3H

## 【0046】実施例24

実施例1におけるDYE-1に変えてDYE-4を使用し、第1露光としてヘリウムネオンレーザーの632.8nm光(1つの光束の光強度0.15mW/cm<sup>2</sup>)を60秒間露光した以外は全て実施例1と同様に行ったところ、赤色光を回折する反射型ホログラムが得られた。評価結果は以下の通りである。

\* 膜厚: 17.4 μm

回折光ピーク波長: 625nm

回折効率: 32%

屈折率変動: 0.0063

【0047】

【表5】

表-5

実 施 例	感 光 性 組 成 物 組 成	ホログラム 型式	膜厚 (μm)	回折光ピーク 波長(nm)	回折効率 (%)	屈折率 変動
19	実施例-1からP-1を除いた配合	反射	8.7	525	8	0.0046
20	実施例-11からP-1を除いた配合	反射	7.5	518	13	0.0070
21	実施例-1に同じ	透過	12.1	555	11	0.0048
22	実施例-11に同じ	透過	11.7	555	18	0.0062

【0048】上記各実施例で得られたホログラムの鉛筆硬度は、実施例1, 11, 19, 22及び23のホログラムが3Hで、実施例7のそれは2Hであった。また、上記各実施例において光カチオン重合開始剤として用いたDPI・SbF<sub>5</sub>とTPS・PF<sub>5</sub>をそれぞれ前述の熱分

析試験にかけたところ、DSC値の最大値はいずれも約0μWであった。ただし、この値は、上記各化合物によって開始された光重合に起因するDSC値とするため、UVR-6110単独で試験した場合のDSC値(吸収熱)を差し引いた値である。

## 【0049】参考例1～6

これらは、本願によるホログラムと従来技術によるそれ  
とを比較するために行った試験結果である。表-6の備  
考欄に示した事項以外は全て本願の実施例-1と同じ条\*

\* 件でホログラムを作成した。ホログラムの評価結果を表  
-6に示す。

【0050】

【表6】

表-6

参考例	感光性組成物組成 配合 (mg)	備考	ホログラム 型式	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	回折光 波長(nm)	回折 効率 (%)	屈折率 変動	鉛筆硬度
1	PVAC/NVC/POEA/TEGD/DYE-1/DPI-SbF <sub>6</sub> 1230 600 230 230 5 60	溶媒:MEK 3.7g	反射	10.5	—	0	0	6B以下
2	PVAC/NVC/POEA/TMPT/DYE-1/DPI-SbF <sub>6</sub> 1400 290 560 50 5 60	溶媒:MEK 3.7g	反射	9.1	518 470*1	4 11*1	0.0031 0.0053*1	5 B F*1
3	BMA/EGDM/PNA/DYE-1/DPI-SbF <sub>6</sub> 770 770 770 5 60	溶媒使用せず。 露光の前に 全面露光を 行った。	反射	15.0	—	0	0	硬化皮膜 得られず
4	P-1/AEPM/DES/DYE-1/DPI-SbF <sub>6</sub> 500 900 900 5 60	—	反射	26.0	486	26	0.0030	6B以下
5	CAB/POEA/TEGD/DYE-1/DPI-SbF <sub>6</sub> 1100 830 370 5 60	溶媒:MEK 5.7g	透過	10.9	480	6	0.0034	6B以下
6	参考例-3に同じ	参考例-3に 同じ	透過	13.0	—	0	0	硬化皮膜 得られず

注) \*1 … 後露光終了後、ホログラムを150℃中で90分間加熱処理した。

【0051】尚、上記各表-1～表-6に於いて、表中 ※屈折計を用いて測定した。  
の化合物の略称は以下の通りである。屈折率は、アップ※

【0052】

◎カチオン重合性化合物(a)

(カッコ内は屈折率)

- ・CAT-1 …… 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシ  
(1.498) クロヘキサンカルボキシレート [ユニオンカーバイド社、U  
VR-6110]

- ・CAT-2……「ダイセル化学工業、セロキサイド2081」  
(1.490)
- ・CAT-3……「ダイセル化学工業、セロキサイド2083」  
(1.485)
- ・CAT-4……「ダイセル化学工業、エポリドGT-300」  
(1.501)
- ・CAT-5……「ダイセル化学工業、エポリドGT-302」  
(1.495)
- ・CAT-6……ソルビトールポリグリシジルエーテル  
(1.492) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-614B」
- ・CAT-7……ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル  
(1.487) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-411」
- ・CAT-8……ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル  
(1.462) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-212」
- ・CAT-9……「ダイセル化学工業、セロキサイド3000」  
(1.468)
- ・CAT-10……ジプロモフェニルグリシジルエーテル  
(1.601) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-147」

## 【0053】

## ◎ラジカル重合性化合物(b)

(カッコ内は屈折率)

- ・AEPM……ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタン  
(1.539)
- ・BMPP……2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロキシエトキシフ  
(1.585) エニル)プロパン
- ・BAPP……2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-アクリロキシエトキシフェ  
(1.590) ニル)プロパン
- ・PETA……ペンタエリスリトールテトラアクリレート  
(1.484)
- ・HDDA……1,6-ヘキサジオールジアクリレート  
(1.480)
- ・DMMD……ジフェン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)(3-メタクリロ  
(1.546) イルオキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル
- ・NVP……N-ビニルカルバゾール
- ・POEA……2-フェノキシエチルアクリレート
- ・TMPT……トリメチロールプロパントリアクリレート
- ・BMA……n-ブチルメタクリレート
- ・EGDM……エチレングリコールジメタクリレート

## 【0054】◎光ラジカル重合開始剤系(c)、光カチオン重合開始剤系(d)

- ・DYE-1……3,9-ジエチル-3'-カルボキシメ  
チル-2,2'-チアカルボシアニン、ヨウ素塩
- ・DYE-2……アンヒドロ-1-エチル-4-メトキシ  
-3'-カルボキシメチル-5'-クロロ-2,2'-キノ  
チアシアニンベタイン
- ・DYE-3……3,3'-カルボニルビス(7-ジエチ  
ルアミノクマリン)
- ・DYE-4……2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチ  
アゾリデン)-1-プロペニル]-6-[2-(3-エチル  
-2-ベンゾチアゾリデン)エチリデンイミノ]-3-エ

チル-1,3,5-チアアジアゾリウム・ヨウ素塩

- 40 ・NPG……N-フェニルグリシン
- ・BTB……3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオ  
キシカルボニル)ベンゾフェノン
- ・TCMT……2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-  
1,3,5-トリアジン
- ・DPI・Cl……ジフェニルヨードニウムクロリド
- ・DPI・SbF<sub>6</sub>……ジフェニルヨードニウムヘキサフ  
ルオロアンチモネート
- ・TPS・PF<sub>6</sub>……トリフェニルスルホニウムヘキサ  
フルオロホスフェート

## 50 【0055】◎その他

・ P-1 ……メチルメタクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体 (共重合比 88/2/10)

Mw ≒ 50,000

・ PVAC ……ポリビニルアセテート「Aldrich. No. 18,948-0」

・ CAB ……セルロースアセテートブチレート「Aldrich. No. 18,096-3」

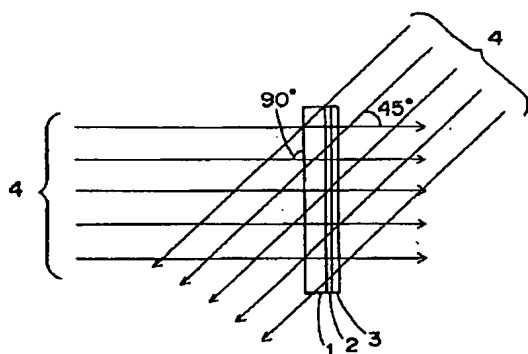
・ TEGD ……トリエチレングリコールジメチルエーテル

・ DES ……セバシン酸ジエチル

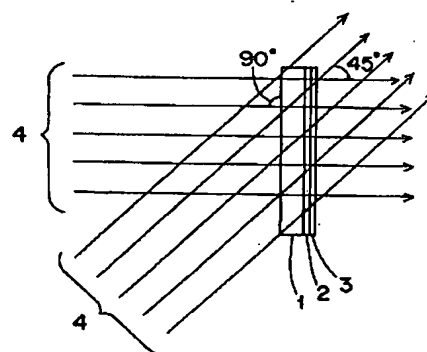
・ PNA ……1-フェニルナフタレン

\*

【図 1】



【図 2】



\* 【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 露光に於ける反射型ホログラムの記録方法の概略図を示す。

【図 2】 第 1 露光に於ける透過型ホログラムの記録方法の概略図を示す。

【符号の説明】

1 ガラス板

2 記録層

3 ポリエチレンフィルム

10 4 スペーシャルフィルターを通して得られたレーザーの平行光

\*

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 5-181271 (JP, A)  
 特開 平 2-9480 (JP, A)  
 特開 平 3-249685 (JP, A)  
 米国特許 3993485 (US, A)  
 米国特許 3658526 (US, A)  
 Applied Optics vol. 15 no. 2 (1976) p. 534-540

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>6</sup>, DB 名)

G03H 1/02

G03F 7/00